



<http://dx.doi.org/10.15202/10.15202/1981-996X.2016v10n1p54>

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS A BASE DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS A BASE DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

ARDSON DOS SANTOS VIANNA JUNIOR

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ),
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Docente do departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP),
São Paulo, SP, Brasil
ardson@usp.br

RODRIGO DE ANDRADE COSTA

Mestre em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil

HÉLIO GIANNINI

Mestre em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Os microrreatores são equipamentos com dimensões micrométricas, ou seja, volumes de microlitros e diâmetros de micrometros. Isto resulta em vazões de microlitros por minuto, o que gera diminutas quantidades de rejeitos. Por isso, estes microdispositivos vêm sendo usado para testes de novos químicos com alto valor agregado, como os fármacos. Este trabalho apresenta conceitos fundamentais sobre microrreatores e dois estudos de casos de forma a exemplificar as características do equipamento.

Palavras-chave: Microrreatores. Intensificação de processos. Degradação. Emulsão.

ABSTRACT

The microreactors are devices with micrometric dimensions, and so, the volumes have microliters and diameters have microns. The result of this is flowrates of microliters per minute, which generates small amounts of waste. Therefore, these microdevices have been using to test new chemicals of high added value, such as pharmaceuticals. The present work presents some fundamental concepts about microreactors and two case studies, in order to illustrate the features of the equipment.

Keywords: Microreactors. Process intensification. Degradation. Emulsion.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o número de pesquisas sobre nanocompósitos baseados em materiais de fontes renováveis vem crescendo notoriamente (PETERSSON; MATHEW; OKSMAN, 2009). O interesse nesses materiais está diretamente ligado à obrigação imperiosa de reduzir a dependência da sociedade relacionada aos derivados do petróleo (FENG et al., 2009; GOETZ et al., 2009). Além disso, matérias-primas de fontes renováveis apresentam, ainda, propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade, atoxidade, baixo custo e outras (MECKING, 2004; PEREIRA et al., 2014).

Na obtenção de nanocompósitos, os materiais de fonte natural podem ser empregados como matriz ou como nanocarga (FENG et al., 2009). Entre os materiais de fonte natural utilizados para se obter nanocompósitos estão a quitina, o amido e a celulose (AZEREDO, 2009).

A celulose é um dos materiais preferidos para gerar cargas utilizadas na produção de nanocompósitos baseados em matérias-primas de fontes renováveis, pois é o biopolímero mais abundante na natureza e está disponível em uma grande variedade de fontes, como vegetais e microrganismos (BLEDZKI; GASSAN, 1999; NAKAGAITO; IWAMOTO; YANO, 2005; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; CHENG; WANG; RIALS, 2009). Além disso, as nanocargas de celulose apresentam propriedades mecânicas excepcionais (ROSA et al., 2008).

Entre os métodos utilizados na obtenção de nanocargas de celulose, o principal tem sido a hidrólise ácida, que consiste, basicamente, na remoção das regiões amorfas presentes nas fibras deixando as regiões cristalinas intactas (GARDNER et al., 2008). A hidrólise ácida das microfibrilas da celulose permite que as regiões cristalinas permaneçam intactas, pois a cinética de hidrólise da região cristalina é mais lenta que na região amorfa em virtude da sua maior permeabilidade (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Como resultado desse processo, obtêm-se os nanocristais de celulose, também chamados por muitos autores de whiskers de celulose. Os nanocristais de celulose são partículas cilíndricas e rígidas constituídas da parte cristalina das microfibrilas (DUJARDIN; BLASEBY; MANN, 2003; SAMIR et al., 2004; FILSON; DAWSON-

-ANDOH, 2009). Essas estruturas apresentam comprimento entre 500 nm a 2 µm e diâmetro entre 8 e 20 nm, o que resulta em elevada razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro da carga) (LIMA; BORSALI, 2004; SAMIR et al., 2004).

O uso de nanocristais de celulose obteve um crescente interesse principalmente a partir da década 1990 (SILVA et al., 2009). Esses materiais têm sido empregados como carga de reforço em polímeros como poli(ácido láctico) (IWATAKE; NOGI; YANO, 2008; YANO et al., 2008; NAKAGAITO et al., 2009), policaprolactona (LIN et al., 2009) e amido (ANGLÈS; DUFRESNE, 2000) entre outros. A utilização dessas nanocargas ocorre em função de sua grande área superficial e ótimas propriedades mecânicas. Assim, diversas metodologias de preparação de nanocristais de celulose têm sido desenvolvidas e otimizadas (BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006).

2 CELULOSE

A celulose é um [polímero](#) natural de cadeia longa, classificado como [polissacarídeo](#). A celulose é encontrada com maior frequência no reino vegetal, compreendendo ao menos um terço da matéria vegetal no mundo (MCCARTHY, 2003), e está presente em materiais como madeira, sementes e resíduos agrícolas.

A celulose pode ser sintetizada por bactérias, tais como *Acetobacter* (YAN et al., 2008) e também é encontrada em uma forma altamente cristalina nas paredes celulares de algas como a *Valónia* e *Microdictyon* (PÉREZ; MAZEAU, 2005). É possível também encontrar a celulose no reino animal, sendo a fonte mais estudada a membrana de um animal marinho referido comumente como tunicado (CHANZY, 1990).

Diversos métodos podem ser empregados na obtenção da celulose oriunda de materiais lignocelulósicos, que constituem a maior fonte desse polímero devido à abundância desses materiais.

A celulose é constituída por grandes cadeias poliméricas de massa molar variável, com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o grau de polimerização. O valor de n varia dependendo da origem da celulose (ROSAS, 2008).

A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (SILVA et al., 2009). Esta unidade repetitiva é chamada celobiose e apresenta seis grupos hidroxila. Esses grupos hidroxila estabelecem interações do tipo ligações hidrogênio intra e intermolecular (SILVA et al., 2009).

As ligações hidrogênio entre grupos hidroxila de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose são intramoleculares e são responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias (KLOCK et al., 2005).

Também ocorrem ligações entre grupos hidroxila de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares (KLOCK et al., 2005). Nesse tipo de estrutura é possível distinguir três níveis de organização estrutural: a estrutura primária, a nível molecular; a estrutura secundária que consiste da associação de moléculas, ou seja, entidades supramoleculares que resultam das interações intermoleculares, e a estrutura terciária, onde ocorre empacotamento cristalino das entidades supramoleculares (ZUKERMAN-SCHPECTOR; HAIDUC, 2001).

Devido a essas ligações hidrogênio que ocorrem entre os grupos hidroxila, há uma forte tendência da celulose formar cristais. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com fatores como origem e processamento a que o material é submetido (SILVA et al., 2009). A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Nos vegetais, feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas nas quais regiões altamente ordenadas cristalinas que se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas) (KLOCK et al., 2005).

As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas (KLOCK et al., 2005). Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes (KLOCK et al., 2005; SILVA et al., 2009).

As microfibrilas nas plantas são nanofibras de celulose que apresentam a capacidade de suportar a pressão exercida pela água contida nas células vegetais. Daí o interesse de usar a

celulose nesta forma para se obter nanocompósitos, tendo como base o conceito de introduzir cargas nanométricas em uma matriz polimérica. Entre suas vantagens, as nanofibras de celulose apresentam grande razão de aspecto (L/d), compatibilidade com polímeros naturais, altos valores de resistência e módulo, assim como outras propriedades físicas favoráveis associadas com a alta cristalinidade da conformação da cadeia.

3 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

O processo para isolamento de nanocargas a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, onde são empregados métodos químicos e físicos.

Os principais processos de isolamento das nanocristais de celulose são químicos, com emprego de ácidos fortes como o ácido sulfúrico e o clorídrico para realizar a hidrólise das regiões amorfas da celulose (AZEREDO, 2009; SILVA et al., 2009). Esses processos são baseados no fato das regiões cristalinas serem insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados (SILVA et al., 2009). A hidrólise enzimática também tem sido utilizada no processo de isolamento das nanocargas de celulose (HUBBE et al., 2008).

Além da hidrólise, a matéria-prima utilizada na obtenção da nanocargas é submetida a etapas de pré-tratamento, como moagem e peneiração, e também a etapas pós-hidrólise, como lavagem, dispersão das nanocargas e outras (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Na hidrólise ácida geralmente são utilizados o ácido sulfúrico e/ou o clorídrico. O ácido sulfúrico, na concentração de 64% a 65% em massa, se constitui no ácido que mais vem sendo utilizado em estudos para o isolamento dos whiskers de celulose (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; BRAUN; DORGAN; CHANDLER, 2008; ELAZZOUI-HAFRAOUI et al., 2008; HABIBI et al., 2007; JEAN et al., 2008).

A hidrólise ácida empregando ácido clorídrico é menos comum em relação à hidrólise com ácido sulfúrico. Araki e outros (1998) isolaram whiskers de polpa kraft de conífera com os ácidos clorídrico (4N) e sulfúrico (65% em massa), com o objetivo de comparar os resultados em relação à morfologia e as propriedades

de fluxo das suspensões aquosas das nanopartículas. Por outro lado, Berg, Capadona e Weder (2007) utilizaram ácido clorídrico 3N para isolar whiskers de tunicados.

Esses procedimentos utilizados para isolar os nanocristais de celulose, geralmente, resultam em suspensões coloidais (SILVA et al., 2009).

No ano de 1951, foi feito o primeiro relato do isolamento desses nanocristais por Rånby, que utilizou ácido sulfúrico para realizar a hidrólise (SILVA et al., 2009). Já em 1962, Battista e Smith obtiveram uma suspensão estável de celulose microcristalina (MCC) através de hidrólise com ácido clorídrico, com posterior desintegração mecânica (SILVA et al., 2009). Esta descoberta viabilizou a comercialização da celulose microcristalina, que hoje é usada nas indústrias farmacêutica e alimentícia (AZEREDO, 2009; SILVA et al., 2009).

A celulose microcristalina é formada por partículas de celulose hidrolisada, constituída de uma quantidade muito grande de microcristais juntamente a regiões amorfas (PETERSON; OKSMAN, 2006). A MCC é preparada pela remoção parcial das regiões amorfas por hidrólise ácida, deixando as regiões cristalinas, que são menos acessíveis ao ataque pelo ácido, como finos cristais com comprimento entre 200 e 400 nm e com razão de aspecto de aproximadamente 10. Diferentemente dos whiskers de celulose, a MCC é encontrada comercialmente.

Muitos autores (AYUK; MATHEW; OKSMAN, 2009; QUA et al., 2009; WANG; CHENG, 2009) têm isolado os nanocristais a partir da celulose microcristalina comercial. A obtenção dos nanocristais a partir de fontes lignocelulósicas requer uma série de tratamentos, que são dispensados quando se utiliza a MCC comercial na obtenção dos nanocompósitos.

A obtenção da celulose a partir dos diversos tipos de fonte lignocelulósicas (madeira, cana-de-açúcar, coco etc.) envolve diversos processos que visam isolar as fibras de celulose. Para que haja separação dessas fibras, deve-se realizar o desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas (SILVA et al., 2009). Esse método é conhecido por polpação. Nesse método, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por

combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

Quando se utiliza a celulose microcristalina, o processo de obtenção dos nanocristais tem início com a hidrólise, seguida das etapas finais para isolamento das nanocargas. Essas etapas consistem em lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos whiskers de celulose por ultrassom e filtração da suspensão.

Além da hidrólise ácida, os nanocristais de celulose também podem ser obtidos por hidrólise enzimática, que é realizada utilizando-se celulasas (HUBBE et al., 2008). Semelhantemente à hidrólise ácida, este tratamento utilizado na obtenção das nanocargas baseia-se no ataque às regiões amorfas dos substratos de celulose, mantendo as regiões cristalinas intactas.

4 EFEITO DO MÉTODO DE OBTENÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

As condições em que as nanocristais de celulose são obtidas afetam as propriedades dos nanomateriais em que são empregadas (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). É possível obter nanocargas com características diferentes de acordo com o ácido empregado na hidrólise, temperatura e tempo de obtenção do material, tratamento com ultrassom e outras variáveis.

O ácido empregado na hidrólise do material celulósico pode afetar as características de dispersão dos whiskers em sistema aquoso. Araki e outros (1998) realizaram um estudo sobre o efeito do ácido empregado na hidrólise sobre as propriedades de dispersão de whiskers de celulose obtidos a partir da polpa Kraft branqueada de uma árvore conífera. Os autores utilizaram ácido sulfúrico e clorídrico para realizar a hidrólise do material. Os cristais de whiskers obtidos nesse estudo apresentaram tamanhos e formato das partículas similares para o tratamento com ácido sulfúrico e com o ácido clorídrico. Contudo, observou-se que a remoção do ácido clorídrico após a hidrólise foi realizada de maneira mais fácil do que para o ácido sulfúrico. Além disso, foi observado também que o uso

de ácido sulfúrico na preparação de whiskers de celulose conduz a obtenção de dispersões aquosas mais estáveis em relação às procedentes do tratamento com ácido clorídrico. Os autores atribuíram essa estabilidade das dispersões obtidas na hidrólise com ácido sulfúrico à presença de carga de superfície negativa nos whiskers devida à introdução de grupos sulfato.

Um trabalho semelhante foi realizado por Berg, Capadona e Weder(2007). Nesse estudo, whiskers de tunicado foram isolados utilizando-se os ácidos sulfúrico e clorídrico na hidrólise. Foram obtidas nanopartículas com e sem densidade de carga de superfície na hidrólise com os ácidos sulfúrico e clorídrico, respectivamente. Entretanto, a utilização de solventes próticos, como o m-cresol e o ácido fórmico, permitiu uma boa dispersividade dos whiskers de tunicados isolados, mesmo aqueles que não apresentaram carga superficial.

O efeito do tempo de hidrólise sobre as características estruturais dos cristais de celulose, obtidos a partir do algodão usando ácido sulfúrico, foi avaliado por Dong,Revol e Gray (1998).Foi observado que o aumento do tempo de hidrólise causa uma diminuição do comprimento dos nanocristais de celulose e um aumento na carga superficial, em decorrência do aumento da extensão do processo de sulfonação da superfície das nanopartículas.

O efeito do tempo de reação e da relação ácido/polpa de madeira nas propriedades e no comportamento da suspensão de whiskers, obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico, foi estudado por Beck-Candanedo,Roman, Gray(2005), que também observaram que whiskers mais curtos com menor variabilidade no comprimento foram obtidos em tempos mais longos de reação. Esses autores também verificaram que o aumento da relação ácido/polpa também conduz a whiskers com dimensões reduzidas.

O efeito da temperatura de obtenção dos nanocristais sobre suas propriedades foi avaliado por Elazzouzi-Hafraoui e outros (2008). Os autores isolaram nanocristais de línter(fibras curtas, com menos de 12 mm que existem na superfície de sementes, formadas de celulose quase pura) realizando hidrólise em ácido sulfúrico com quatro temperaturas diferentes (45°C, 54°C, 63°C e 72°C), mantendo constante o tempo de reação. Foi observada uma redução no tamanho dos whiskers com o aumento da tem-

peratura de hidrólise. Entretanto, os autores não encontraram correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos whiskers.

O uso de ultrassom de alta intensidade tem sido relatado por alguns autores (PAAKKOet al., 2007; WANG; DING; CHENG, 2008) como um tratamento que resulta em nanopartículas de celulose mais curtas, embora outros autores (LIMA; BORSALI, 2004; BONDESON;KVIEN; OKSMANet al., 2006) tenham relatado ter obtido whiskers finos após sonicação.

Ondas de ultrassom de alta intensidade podem produzir um forte poder mecânico oscilante, devido à cavitação, que é um fenômeno físico, que inclui a formação, expansão e implosão de bolhas microscópicas de gás quando as moléculas em um líquido absorvem a energia ultrassônica (WANG; CHENG, 2009). Dentro da bolha de cavitação e seu entorno imediato, as ondas de choque violentas são produzidas, resultando em uma alta temperatura de até 5.000°C e uma pressão maior que 500 atm nos sítios de implosão (SUSLICK, 1990). O ultrassom pode ser utilizado em muitos processos, incluindo emulsificação, catálise, homogeneização, desagregação, cisão e dispersão (ABRAMOV, 1998).

Além das variáveis no processo de isolamento dos whiskers (ácido, tempo, temperatura etc.), as características estruturais do material celulósico em função da sua origem também influenciam nas características das nanopartículas. Essa influência pôde ser verificada por Elazzouzi-Hafraoui e outros (2008), que compararam as dimensões dos nanocristais de celulose de algodão e de tunicado obtidos por processos de hidrólise análogos. Os autores analisaram as formas e a distribuição de tamanho de nanocristais de celulose obtidos a partir da hidrólise das diferentes espécies de fibras com ácido sulfúrico. Os cristais de celulose obtidos apresentaram comprimento e largura de aproximadamente 5 a 200 nm para aqueles obtidos do algodão e de 15 nm a 1 µm para os obtidos a partir do tunicado.

5 UTILIZAÇÃO DAS NANOCRISTAIS DE CELULOSE COMO REFORÇO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos a base de celulose apresentam propriedades que dependem das características das nanocargas de celulose, da

matriz polimérica e da interação entre ambas (SILVA et al., 2009). Matrizes poliméricas de origem natural (GINDL; KECKESB, 2005; PETERSSON; MATHEW; OKSMAN, 2009; ROSAS, 2008) e sintética (LU; WANG; DRZAL, 2008; NAKAGAITO et al., 2009; SURYANEGARA; NAKAGAITO; YANO, 2009) têm sido utilizadas no preparo de nanocompósitos com nanocargas de celulose. As técnicas de processamento também constituem um fator importante na determinação das propriedades finais dos nanocompósitos de celulose (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

A utilização de matrizes hidrossolúveis facilita a formação de compósitos em virtude da alta estabilidade da dispersão coloidal dos nanocristais de celulose em meio aquoso. A utilização de solventes orgânicos, meio hidrofóbico, pode ser também utilizada, mas é necessário o emprego de agentes dispersantes (BONINI et al., 2002) ou de nanocristais de celulose com superfície hidrofobicamente modificada (GOUSSÉ et al., 2002).

6 EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Diversos trabalhos têm relatado o efeito da adição das nanocargas de celulose sobre propriedades mecânicas (BHATNAGAR; SAIN, 2005; DOGAN; MCHUGH, 2007; FREIRE et al., 2008; GINDL; KECKESB, 2005; KIM et al., 2009; WANG; SAIN, 2007; WU et al., 2007; ZIMMERMANN; PÖHLER; GEIGER, 2004), térmicas (HELBERT; CAVAILLÉ; DUFRESNE, 1996; OKSMAN et al., 2006; PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007), de barreira (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008; SVAGAN; HEDENQVIST; BERGLUND, 2009) e outras das matrizes poliméricas.

Quanto às propriedades mecânicas dos nanocompósitos a base de celulose, vários autores têm relatado que a adição de nanocargas de celulose em matrizes poliméricas conduz ao aumento do módulo desses materiais (BHATNAGAR; SAIN, 2005; HELBERT; CAVAILLÉ; DUFRESNE, 1996; WU et al., 2007).

Helbert, Cavaillé e Dufrense (1996) reportaram que filmes de látex de poli(estireno-co-acrilato de butila) contendo 30% em massa

de whiskers de celulose apresentam módulo cerca de 1000 vezes maior que o do polímero puro. Segundo esses autores, esse efeito tão pronunciado de aumento de módulo é atribuído à geometria e rigidez dos whiskers de celulose bem como pela formação de uma rede de fibras dentro da matriz polimérica, provavelmente através da formação de ligações hidrogênio.

Lu, Weng e Cao (2005) em seu trabalho envolvendo a preparação de nanocompósitos com a inserção de NCCS de algodão em matriz de amido plastificado com glicerol reportaram um aumento tanto na tensão de ruptura quanto no módulo de Young, passando respectivamente de 2,5 MPa para 7,8 MPa e de 36 MPa para 301 MPa. Os autores atribuíram esse efeito sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos às fortes interações entre os nanocristais e a matriz de amido plastificado.

Um trabalho realizado por Cao, Dong e Li (2007) mostrou que em filmes de nanocompósitos de poliuretano, a adição de nanocristais de celulose causou um aumento significativo nos valores do módulo de Young e de resistência à tração desses materiais. Os valores do módulo de Young aumentaram de forma exponencial em relação à quantidade de nanocristais adicionados até a razão de 10% em massa de nanocristais de celulose. A resistência à tração aumentou de 4,3 para 14,9 MPa, quando o teor de nanocristais aumentou de 0% a 30% em massa. Os autores concluíram que esses resultados para as propriedades mecânicas dos nanocompósitos resultaram de fortes interações entre a matriz e os nanocristais de celulose que restringiram o movimento das cadeias da matriz polimérica, dificultando sua deformação.

Ten e outros (2012) investigaram as propriedades de compósitos de PHBV e NCCs preparados por casting. Os autores demonstraram que na presença de 2,3% de NCCs na constituição do material a resistência à tração passou de 27 MPa para 36 MPa e o módulo elástico de 1,3 a 2,0 MPa. Já o módulo de armazenamento aumentou de 1,8 GPa para cerca de 3,4 GPa a -10 °C. Para as outras concentrações testadas não foram verificadas melhorias nas propriedades mecânicas, o que foi atribuído pelos autores à formação de aglomerados de nanocristais, o que foi comprovado por microscopia eletrônica de transmissão.

Yu e outros (2012) prepararam nanocom-

pósitos à base de PHBV e NCCs, sendo observadas melhorias nas propriedades mecânicas da matriz, como o aumento de 149% na tensão de ruptura e 250% no módulo de Young. Segundo os autores, essas melhorias significativas foram atribuídas a interações por ligações de hidrogênio entre os nanocristais de celulose e a matriz de PHBV.

Medeiros e outros (2014) utilizaram poli(glicerol succinato-comaleato) como matriz para compósitos com nanocristais de celulose. Os compósitos foram formulados com 1%, 2% e 4% em massa de NCCs. A influência da nanocarga sobre as propriedades mecânicas dos materiais foram avaliadas. A resistência à tração e o módulo de Young tiveram aumento de 20% e 40%, respectivamente, com a adição de 4% de reforço.

Outra propriedade mecânica influenciada de forma significativa pela adição de nanocargas de celulose é o alongamento. Wu e outros (2007) observaram que, enquanto o alongamento aumentou pela adição de nanocarga de celulose em matriz de poliuretano, diminuiu quando celulose convencional em microescala foi adicionada à matriz. Segundo os autores, essas diferenças estão possivelmente relacionadas a diferentes interações matriz-celulose nos nanocompósitos e nos compósitos convencionais.

Segundo Jordan e outros (2005), interações pobres entre o reforço e a matriz fazem com que o alongamento e a resistência do material diminuam, por outro lado, o módulo parece não ser dependente de tais interações.

Patrício e outros (2013) prepararam bio-nanocompósitos de poli(hidroxibutirato) (PHB) com concentração máxima de 0,45% em massa de NCCs. A nanocarga foi previamente dispersa em poli(etileno glicol) (PEG) de baixa massa molar e, posteriormente, dispersa na matriz de PHB. Como resultado, ocorreu um aumento considerável no alongamento na ruptura do PHB, que foi de até 50 vezes comparado ao PHB puro. Contudo, com apenas a utilização do PEG houve um aumento de apenas 50% no alongamento na ruptura do polímero. Segundo os autores, esse comportamento deveu-se à orientação das cadeias poliméricas promovida pela presença das nanopartículas em forma de bastão na mesma direção da força mecânica aplicada.

O aumento da resistência mecânica dos

compósitos de nanocristais de celulose é evidente. Porém aumenta conforme a quantidade de nanocristais até certo valor que, segundo Silva e outros (2009), na maioria dos sistemas, está em torno de 10% em massa. Segundo os autores, a aglomeração dos nanocristais em concentrações acima de 10% em massa causa a separação de fase no compósito, o que compromete as propriedades mecânicas do material.

Paralikal, Simonsen e Lombardi (2008) analisaram a dispersão dos nanocristais de celulose em matriz polimérica de poli(álcool vinílico) e poli(ácido acrílico) utilizando microscopia de luz polarizada. Os resultados indicaram que a dispersão dos nanocristais na matriz polimérica é homogênea para compósitos com concentração de nanocristais de celulose igual ou menor a 10% em massa.

A adição de nanocristais de celulose também afeta as propriedades térmicas dos polímeros, porém seus efeitos são controversos quanto à temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m).

Alguns autores relataram um aumento na T_g de filmes poliméricos (ALEMDAR; SAIN, 2008; ANGLÈS, DUFRESNE, 2000). Diferentemente, em outros estudos, o efeito da nanocarga de celulose na T_g não foi consistente (MATHEW; DUFRESNE, 2002; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008) ou até mesmo insignificante (SAMIR et al., 2004).

Mathew e Dufresne (2002) observaram que a T_g de nanocompósito de amido plastificado com sorbitol com whiskers de tunicado aumenta até um conteúdo de whiskers em torno de 10-15% em massa e diminui para teores maiores de nanocarga. O aumento da T_g até 15% em massa de whiskers foi atribuído ao aumento da cristalinidade da matriz de amido com whiskers de tunicado. A adição da nanocarga leva à restrição na mobilidade das cadeias amorfas de amilopectina que está associada à formação de ligações cruzadas físicas induzidas pela cristalização. Para teores acima de 15% em massa de whiskers, a explicação dada pelos autores é que provavelmente o sorbitol é ejetado em parte dos domínios cristalinos para os domínios amorfos da matriz durante a cristalização, o que gera o aumento da mobilidade das cadeias na fase amorfa e, conseqüentemente, diminui a T_g .

Samir e outros (2004) propuseram ou-

tro mecanismo, segundo o qual a presença de whiskers de celulose pode influenciar os valores de Tg de duas maneiras opostas. Primeiro, a superfície sólida dos whiskers de celulose poderia restringir a mobilidade das cadeias poliméricas nas proximidades da área interfacial, o que resultaria em uma mudança global da Tg para temperaturas mais elevadas. Em um sentido oposto, esses autores mencionaram que a densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica foi diminuída na presença dos whiskers, o que indiretamente poderia promover a diminuição da Tg.

Hassan e outros (2012) incorporaram NCCs modificados com isocianato de n-octadecila em PCL e avaliaram o impacto das nanopartículas modificadas nas propriedades do material. Em relação às propriedades térmicas, não foram evidenciadas mudanças na Tg ou Tm.

A pesquisa realizada por Siqueira e outros (2013) na qual foram produzidos filmes de PCL com diferentes teores nanocristais de celulose, mostra que a adição dessa nanocarga proporciona aumento tênue na propriedade, que foi alterada de 63°C no polímero puro para 65°C na polímero com nanocristais de celulose. A variação do teor dos nanocristais de celulose, contudo, não afetou a Tm.

As propriedades de barreira de nanocompósitos a base de celulose foram estudadas por Petersson e Oksman (2006). Esses autores avaliaram nanocompósitos de poli(ácido láctico) com MCC quanto às propriedades de barreira. Esse estudo mostrou que a permeabilidade ao oxigênio aumentou muito com a adição da celulose microcristalina à matriz de poli(ácido láctico). Os autores concluíram que a geometria das nanopartículas de MCC não é eficiente no bloqueio das moléculas do gás. Por outro lado, Angellier e outros (2005) encontraram propriedades de barreira interessantes pela incorporação de nanocristais de amido na forma de plaquetas na borracha natural.

A propriedade de barreira à umidade também tem sido estudada nos compósitos com nanocargas de celulose. Um aumento na propriedade de barreira à umidade de filmes poliméricos com a adição de nanocargas de celulose tem sido observado em diversos estudos (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008; SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008; SVAGAN; HEDENQVIST; BERGLUND,

2009). A presença de fibras cristalinas tem sido relacionada a processos mais lentos de difusão da água e, conseqüentemente, menor permeabilidade (SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008). As propriedades de barreira são reforçadas se a nanocarga for menos permeável e tiver uma boa dispersão na matriz e uma elevada razão de aspecto (LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

Dufresne, Dupeyre, e Vignon (2000) observaram que a absorção de água por filmes de amido diminui linearmente com o aumento do teor de whiskers de celulose. Lu, Weng, e Cao (2005) encontraram resultados próximos à linearidade para diminuição da absorção de água com o aumento do teor de whiskers de celulose em nanocompósitos poliméricos. Os autores atribuem esse comportamento à presença de interações tipo ligação hidrogênio entre os componentes que tendem a estabilizar a matriz de amido quando é submetida à atmosfera com alto teor de umidade. O alto grau de cristalinidade da celulose também foi associado à redução da absorção de água nos nanocompósitos.

Abdollahi e outros (2013) avaliaram a sensibilidade à água de materiais à base de alginato e NCCs produzidos a partir de celulose microcristalina. Os materiais foram preparados por casting nas composições 0, 1, 3, 5 e 10% em massa dos nanocristais de celulose. Os resultados mostram que os NCCs aumentaram consideravelmente a hidrofobicidade da matriz de alginato. Para o compósito contendo 10% de nanocristais de celulose, ocorreu um decréscimo de 40% na absorção de água e de 17% na permeabilidade ao vapor d'água.

Savadekar e Mhaske (2012) prepararam compósitos de amido termoplástico e nanocristais caracterizando-os quanto às suas propriedades de barreira. De acordo com os autores, os NCCs agiram como uma rede que impediu a passagem e difusão dos gases pela matriz, como consequência das nanopartículas apresentaram alta adesão interfacial e boa dispersão na matriz.

Nanocargas de celulose, por apresentar caráter hidrofílico, podem também ser utilizadas na obtenção de membranas de barreira às substâncias hidrofóbicas, como muitos produtos químicos tóxicos (LANGE; WYSER, 2003).

Paralihar, Simonsen e Lombardi (2008) desenvolveram membranas poliméricas com

propriedades de barreira utilizando poli(álcool vinílico) como matriz principal, poli(ácido acrílico) como agente reticulante e nanocristais. Os autores estudaram a permeabilidade dessas membranas ao tricloroetileno, um composto tóxico utilizado como solvente e principalmente para o desgorduramento de peças metálicas. Os resultados mostraram que a adição de nanocristais de celulose reduz a permeação das membranas ao tricloroetileno.

7 COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E MATRIZES POLIMÉRICAS

A compatibilidade química entre a carga e a matriz desempenha um papel fundamental na dispersão das partículas na matriz e na adesão entre ambas às fases (HUBBE et al., 2008). Devido à superfície hidrofílica apresentada pela celulose, as interações entre nanocargas de celulose e matrizes hidrofílicas são geralmente satisfatórias (BONDESON; OKSMAN, 2007). Por outro lado, o uso de nanocargas de celulose em nanocompósitos com matrizes hidrofóbicas resulta frequentemente em interações carga-matriz fracas (HUBBE et al., 2008).

A adição de nanocargas de celulose em matrizes apolares, em função da sua superfície altamente polar, pode conduzir a alguns problemas relativos à baixa compatibilidade interfacial, baixa resistência/barreira à água e a formação de agregados de nanopartículas pela formação de ligações hidrogênio (FREIRE et al., 2008). As nanocargas de celulose, em função da sua superfície hidrofílica, apresentam alta capacidade de absorção de água, o que é indesejável em muitas aplicações potenciais (HUBBE et al., 2008).

Com a finalidade de melhorar a miscibilidade dessas nanocargas em matrizes hidrofóbicas, pode-se utilizar uma variedade de modificações na superfície da celulose.

Essas modificações podem ser realizadas por diversas reações envolvendo os grupos hidroxila, como esterificações, de modo a melhorar a sua compatibilidade com de polímeros apolares ou com baixa polaridade (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2001).

Freire e outros (2008) modificaram a superfície de fibras de celulose por acilação utilizando ácidos graxos com a finalidade de se

obter nanocompósitos com polietileno (PE). A modificação química da superfície das fibras de celulose resultou em melhor adesão interfacial entre as fibras e a matriz, o que foi evidenciado pelo aumento de propriedades mecânicas e da estabilidade térmica, bem como pela diminuição da capacidade de absorção de água.

Lin e outros (2011) realizaram a acetilação de nanocristais de celulose com a finalidade de para melhorar sua dispersão na matriz de PLA. A nanocarga acetilada apresentou melhor dispersão em solventes orgânicos (diclorometano, acetona, tolueno, tetrahidrofurano e dimetilformamida). Ao serem incorporados na matriz de PLA, os nanocristais de celulose promoveram um aumento de 60% no valor da cristalinidade da matriz, aumentando também os valores das propriedades mecânicas do nanocompósito em relação ao PLA e também a Tg, a qual passou de 43,0 °C, no caso da matriz de PLA pura, para 49,7 °C no nanocompósito.

A adição de surfactantes também pode melhorar a compatibilidade entre a celulose e matrizes hidrofóbicas (LIMA; BORSALI, 2004; LJUNGBERG et al., 2005; PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007). Hubbe e outros (2008) propuseram que a utilização de um surfactante aumentaria a compatibilidade de nanocompósitos com nanocargas de celulose. A cabeça hidrofílica de surfactantes adsorve sobre a superfície da celulose enquanto que a cadeia hidrofóbica mistura-se com a matriz, evitando a agregação de nanocargas de celulose (HUBBE et al., 2008). O melhor desempenho do nanocompósito seria explicado não apenas por uma melhor molhabilidade e adesão entre as fases, mas também por uma distribuição mais uniforme das nanocargas no interior da matriz.

Contudo, segundo Samir, Alloin, e Dufresne (2005), a utilização de nanocristais de celulose com superfícies quimicamente modificadas apresenta maior aplicabilidade do que o uso de surfactantes como agentes de dispersão, devido à alta área superficial específica dos nanocristais, que exige uma elevada quantidade de surfactante, acarretando prejuízos às propriedades mecânicas dos compósitos formados.

A graftização entre a matriz hidrofóbica e a carga hidrofílica também pode ser utilizada para melhorar a adesão entre as duas fases. Goetz e outros (2009) prepararam um compósito com poli(metil-vinil-éter-co-ácido maleico),

poli(etileno glicol) e nanocristais de celulose. A formação de grupos ésteres entre a matriz polimérica e os nanocristais de celulose aumenta a interação entre os componentes do nanocompósito. Segundo os autores, a formação dessas ligações cruzadas possibilitou a adição de maiores teores de nanocristais de celulose sem que houvesse a formação de agregados das nanopartículas.

Mokoena, Djokovic e Luyt (2004) relataram que compósitos com 1% em massa de peróxido de dicumila (DCP) (um agente de reticulação que foi usado para induzir a graftização entre uma matriz de PE e as fibras de celulose de sisal) apresentaram resistência muito superior à apresentada pelo compósito sem tratamento.

As técnicas de graftização para a formação de compósitos, a partir de superfícies, são promissoras devido à possibilidade de polimerização de diferentes monômeros ou à possibilidade de formação de copolímeros (SILVA et al., 2009).

8 FATORES QUE AFETAM O DESEMPENHO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

O desempenho das nanocargas de celulose pode ser fortemente influenciado por alguns fatores, como geometria das partículas, capacidade de absorção de umidade e estabilidade térmica.

As propriedades dos nanocompósitos à base de celulose estão relacionadas com dimensões e, consequentemente, com a razão de aspecto das nanopartículas de celulose (DUBIEF; SAMAIN; DUFRESNE, 1999; HUBBE et al., 2008). A razão de aspecto sofre influência da origem da celulose utilizada e das condições de preparo das nanocargas (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Dogan e McHugh (2007) observaram que a celulose microcristalina apresentando diâmetro com tamanho de ordem inferior a micrômetros teve um efeito muito mais pronunciado no aumento da resistência à tração de nanocompósitos do que aquela com micrômetros de diâmetro.

Chen e outros (2009) produziram compósitos de matriz de amido com whiskers de celulose extraída da casca de ervilha com diferentes tempos de hidrólise, que resultaram em proporções diferentes de razões de aspecto. O compó-

sito produzido usando os whiskers com a razão de aspecto mais elevada exibiu maior transparência e melhores propriedades de tração.

A orientação das fibras de celulose pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas resultantes de um nanocompósito. Kvien e Oksman (2007) aplicaram um campo magnético em um nanocompósito de poli(álcool vinílico) com whiskers de celulose para orientar as nanopartículas. Nesse estudo, o módulo do nanocompósito resultante foi aumentado pela orientação das nanopartículas.

A capacidade de absorver água, bem como as consequentes mudanças nas dimensões das nanopartículas de celulose foram citadas por muitos autores como sendo uma barreira à utilização desses materiais em muitas aplicações (MATSUMURA; SUGIYAMA; GLASSER, 2000; NOGUEIRA et al., 2006; RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006).

Em certos casos, os pesquisadores foram capazes de superar esses problemas, melhorando a ligação entre as fases (BLEDZKI; GASSAN, 1996), ou apenas tornando as nanocargas suficientemente hidrofóbicas (MATSUMURA; SUGIYAMA; GLASSER, 2000). Em outros casos, os nanocompósitos foram substancialmente enfraquecidos após imersão em água (ABDELMOULEH et al., 2005).

Um estudo de Rodriguez, Thielemans e Dufresne (2006) mostrou que a utilização de uma quantidade mínima de nanocargas de celulose para melhorar as propriedades físicas dos nanocompósitos traz como benefício a diminuição da taxa de penetração da água, quando comparada com a de materiais com excessiva quantidade da nanocarga.

Em contraste com o estudo mencionado, Lu, Weng e Cao (2006) observaram uma diminuição na absorção de água pelos nanocompósitos com o uso de matriz de amido hidrofobizado e nanocristais de rami não modificados. Wang e outros (2006) obtiveram resultados semelhantes quando whiskers de celulose não modificados foram utilizados para reforçar um material plástico derivado de proteína de soja, um material relativamente hidrofóbico.

Wang e outros (2006) mostraram que o tipo de modificação química das superfícies de nanocristais de celulose pode afetar significativamente as temperaturas de início de decomposição. A acetilação da superfície da celulose

resultou em nanocargas com maior resistência ao calor quando comparada com a de nanocargas hidroxietilada ou hidroxipropilada

Por outro lado, Roman e Winter (2004) mostraram que o aumento de grupos sulfato na superfície da celulose bacteriana, após tratamento com ácido sulfúrico, causou a diminuição da temperatura em que a degradação térmica ocorreu.

9 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

As técnicas de processamento empregadas na obtenção dos nanocompósitos são de grande importância na determinação das propriedades desses materiais. A escolha da técnica de processamento está condicionada às propriedades intrínsecas da nanocarga de celulose e da matriz, tais como solubilidade, dispersabilidade e degradação (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Em virtude da alta estabilidade das dispersões aquosas de nanocristais de celulose, a água tem sido o meio preferencial de preparo desses nanocompósitos. A água auxilia na dispersão da carga na matriz polimérica. Esse fator tem feito com que matrizes hidrossolúveis sejam mais amplamente utilizadas na produção de nanocompósitos à base de nanocargas de celulose (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Uma técnica que permite o uso de matrizes hidrofóbicas consiste em dispersar as nanopartículas de celulose em um meio orgânico adequado. Isto é possível pela modificação química da superfície da celulose (ARAKI; WADA; KUGA, 2001; GOUSSÉ et al., 2002) ou pela adição de surfactantes (PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007).

A primeira etapa do processamento dos nanocompósitos consiste em misturar a suspensão aquosa da nanocelulose e a dispersão ou solução da matriz polimérica. Em geral, se obtém suspensões por agitação magnética a temperatura ambiente ou usando um reator autoclave para misturas em que seja necessário o emprego de altas temperaturas.

Posteriormente, as suspensões, em geral, são submetidas a vácuo para fazer degasagem do material. Normalmente são feitos filmes dos materiais cuja obtenção é feita basicamente por

três técnicas. A primeira consiste no vazamento da mistura em placas de teflon ou polipropileno, seguida da evaporação da água a temperaturas moderadas. A segunda técnica consiste na liofilização e prensagem a quente. A terceira técnica de obtenção dos filmes também é feita por liofilização, porém é seguida da extrusão e da prensagem a quente da mistura (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Além da obtenção dos nanocompósitos pela mistura da suspensão das nanocargas de celulose com a dispersão da matriz polimérica, pode obter os nanocompósitos a partir da matriz seca e da suspensão da nanocarga. Para misturar a matriz seca com a suspensão de nanocargas de celulose utiliza-se uma extrusora dupla-rosca co-rotacional com um sistema de alimentação gravimétrica para o material seco e uma bomba peristáltica para suspensão de celulose (KAMEL, 2007).

O preparo de filmes por vazamento de dispersões formadas pela mistura das duas fases é o método mais comum de obtenção de nanocompósitos a base de nanocargas de celulose (KVIEN; OKSMAN, 2007; MATHEW; DUFRESNE, 2002; PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007).

10 APLICAÇÕES

As nanopartículas de celulose apresentam potencial para aplicação na indústria (HUBBE et al., 2008; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Samir, Alloin e Dufresne (2005) citam a utilização desses materiais em aplicações ópticas em papéis de segurança e para melhoria da resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio.

Recentemente, um sistema de visualização está sendo desenvolvido a partir de nanocelulose. Espera-se que esse tipo de produto possa trazer uma transformação em sistemas de visualização de comunicação, que provavelmente ira espalhar-se por diferentes setores de eletroeletrônica e telecomunicações (HUBBE et al., 2008).

Pesquisadores da universidade de Kyoto concentraram-se na formação de materiais à base de nanocelulose com boas propriedades mecânicas e com boa transparência (IFUKU et al., 2007, 2008; IWAMOTO et al., 2005; SHIMAZAKI et al., 2007). Na obtenção desses nanocompósitos foram utilizadas estruturas nanofibriladas de ce-

lulose, excluindo as partículas de maior diâmetro e garantindo uma boa distribuição da nanocarga na matriz. Como resultado, Os materiais obtidos apresentaram melhor desempenho quanto à resistência e à transparência.

O trabalho de Hubbe e outros (2008) cita outras possibilidades de aplicação de nanopartículas de celulose como, por exemplo, o seu uso no campo da medicina.

Dong e Roman (2007) produziram nanocristais de celulose fluorescentes através da modificação de sua superfície com um fluoróforo para serem utilizados como indicadores em nanomedicina, especificamente em bioimagem. Os resultados mostraram que o uso de nanocristais de celulose fluorescentes permite o uso de técnicas de fluorescência, como espectrofluorometria, microscopia de fluorescência e citometria de fluxo, para estudar, por exemplo, a interação dos nanocristais de celulose com células e a biodistribuição de nanocristais de celulose in vivo.

A comunidade biomédica começou a explorar a hidrofiliabilidade da celulose para desenvolver hidrogéis, materiais que podem ser utilizados em aplicações médicas e farmacêuticas, como liberação controlada de drogas, materiais de suporte regenerativo (scaffolds), sensores etc (HUBBE et al., 2008).

Diversos pesquisadores (BODIN; BACKDAHL; GATRANHOLM, 2007; LIANG; HSIAO; CHU, 2007; WANet al., 2007) têm mencionado o uso de nanopartículas de celulose na obtenção de suportes regenerativos sobre os quais o tecido ou o osso pode se desenvolver facilmente.

Além dessas aplicações, os nanocompósitos baseados em celulose têm potencial para serem usados em diversos tipos de filme de barreira (HUBBE et al., 2008). Tais aplicações são claramente de interesse para indústria de produtos de papel e de embalagens (AMERICAN FOREST & PAPER ASSOCIATION, 2005). Dogan e McHugh (2007) descreveram a preparação de filmes comestíveis que podem servir como um revestimento protetor sobre os alimentos.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O interesse por nanocargas de celulose vem crescendo nos últimos anos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de trabalhos publicados sobre o assunto. Porém, parâmetros que

envolvem o comportamento das nanocargas de celulose devem ser mais amplamente estudados a fim de se contornar problemas como baixa compatibilidade com matrizes hidrofóbicas, dificuldade de dispersão das nanopartículas e outros.

Apesar desses inconvenientes apresentados, as nanocargas de celulose têm potencial de aplicação industrial, pois apresentam vantagens em relação a outros materiais, como o fato de não necessitar de síntese para obtê-los; existirem na natureza de forma abundante, uma vez que estão em todas as fibras celulósicas, e serem provenientes de fontes renováveis.

Além disso, a adição de nanocargas de celulose promove um melhor desempenho do nanocompósito quanto às propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e outras.

Essas questões quanto à dispersão das cargas e sua compatibilização com matrizes hidrofóbicas podem ser solucionadas através do desenvolvimento de técnicas de modificação da superfície das nanopartículas de celulose ou pelo uso de compatibilizantes.

O desenvolvimento de metodologias de hidrólise sem a presença de ácido sulfúrico também é importante, no caso do uso de matrizes apolares, para evitar o processo de sulfonação da celulose, o que dificulta a dispersão e as reações de modificação da superfície das nanopartículas.

Em função dessas dificuldades na obtenção de nanocompósitos com matrizes apolares, é possível que aplicações mais bem sucedidas para esses materiais seja em formulações com matrizes miscíveis em água a como o látex, poli(álcool vinílico), amido, etc. Essas formulações com matrizes hidrofílicas tornariam desnecessária a modificação da superfície da celulose, com a finalidade de torná-la hidrofóbica.

Além disso, formulações obtidas em sistemas aquosos podem ser preferíveis do ponto de vista ambiental, uma vez que tornaria desnecessário o uso de reagentes químicos no processo de modificação da superfície da celulose ou na aplicação de outra técnica que vise compatibilizar matriz e nanocarga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELMOULEH, M. et al. *Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites*. **Journal of Applied**

- Polymer Science**, Malden, v. 98, n. 3, p. 974-984, 2005.
- **ABDOLLAHI**, M. et al. Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 54, p. 166-173, 2013.
 - **ABRAMOV**, O. V. **High-intensity ultrasonics: theory and industrial applications**. Amsterdam: CRC, 1998.
 - **AMERICAN FOREST & PAPER ASSOCIATION**. **Nanotechnology for the forest products industry**. Washington, DC, 2005. Disponível em: <www.agenda2020.org/PDF/fp_nanotechnology.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2009.
 - **ALEMDAR**, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Delaware, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008.
 - **ANGELLIER**, H. et al. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber. **Macromolecules**, Minnesota, v. 39, n. 9, p. 3783-3792, 2005.
 - **ANGLÈS**, M. N.; DUFRESNE, A. [Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: I: structural analysis](#). **Macromolecules**, Minnesota, v. 33, n. 22, p. 8344-8353, Oct. 2000.
 - **ARAKI**, J.; WADA, M.; KUGA, S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. **Langmuir**, Montreal, v. 17, n. 1, p. 21-27, 2001.
 - **ARAKI**, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: physico-chemical and engineering aspects**, Marne-la-Vallée Cedex, v. 142, n. 1, p. 75-82, 1998.
 - **AYUK**, J. E.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. The effect of plasticizer and cellulose nanowhisker content on the dispersion and properties of cellulose acetate butyrate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v. 114, n. 5, p. 2723-2730, 2009.
 - **AZEREDO**, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, Toronto, v. 42, n. 9, p. 1240-1253, Nov. 2009.
 - **BECK-CANDANEDO**, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005.
 - **BERG**, O.; CAPADONA, J. R.; WEDER, C. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 8, n. 4, p. 1353-1357, 2007.
 - **BHATNAGAR**, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Stanford, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.
 - **BLEDZKI**, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science, Pennsylvania**, v. 24, n. 2, p. 221-74, May 1999.
 - **BLEDZKI**, A. K.; GASSAN, J. Effect of coupling agents on the moisture absorption of natural fibre-reinforced plastics. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, Weinheim, v. 236, n. 1, p. 129-138, 1996.
 - **BODIN**, A.; BACKDAHL, H.; GATRANHOLM, P. Nano cellulose as a scaffold for tissue engineered blood vessels. **Tissue Engineering**, New York, v. 13, n. 4, p. 885-885, 2007.
 - **BONDESON**, D.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. **Cellulose nanocomposites: processing, characterization, and properties: strategies for preparation of cellulose whiskers from microcrystalline cellulose as reinforcement in nanocomposites**. New York: ACS Symposium Series, 2006.
 - **BONDESON**, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, Louisiana, v. 13, n. 2, p. 171-180, Apr. 2006.
 - **BONDESON**, D.; OKSMAN, K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Bristol, v. 38, n. 12, p. 2486-2492, 2007.
 - **BONINI**, C. et al. Rodlike cellulose whiskers coated with surfactant: a small-angle neutron scattering characterization. **Langmuir**, Montreal, v. 18, n. 8, p. 3311-3314, 2002.
 - **BRASILEIRO**, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 819-829, abr. 2001.

- BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic nanowhiskers: theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the rayleigh-gans-debye regime. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 9, n. 4, p.1255-1263, 2008.
- CAO, X.; DONG, H.; LI, C. M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 8, n. 3, p. 899-904, 2007.
- CHANZY, H. **Cellulose Sources and Exploitation: industrial utilization, biotechnology and physico-chemical properties: aspects of cellulose structure**. New York: Ellis Horwood, 1990.
- CHEN, Y. et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 76, n. 4, p. 607-615, 2009.
- CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, T. G. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Bristol, v. 40, n. 2, p. 218-224, fev. 2009.
- DOGAN, N.; MCHUGH, T. H. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxy propyl methyl cellulose microcomposite films. **Journal of Food Science**, Malden, v. 72, n. 1, p. 16-22, 2007.
- DONG, S.; ROMAN, M. Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 129, n. 45, p. 13810-13811, out. 2007.
- DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, Louisiana, v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998.
- DUBIEF, D.; SAMAIN, E.; DUFRESNE, A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(b-hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. **Macromolecules**, Minnesota, v. 32, n. 18, p. 5765-5771, 1999.
- DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.
- DUJARDIN, E.; BLASEBY, M.; MANN, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 4, p. 696-699, Feb. 2003.
- ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2008.
- FENG, L. et al. Structure and properties of new thermofforming bionanocomposites based on chitin whisker-graft-polycaprolactone. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v. 112, n. 5, p. 2830-2837, June 2009.
- FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sonochemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource technology**, Punjab, v. 100, n. 7, p. 2259-2264, Apr. 2009.
- FREIRE, C. S. R. et al. Composites based on acylated cellulose fibers and low density polyethylene: effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties. **Composites Science and Technology**, Delaware, v. 68, n. 15/16, p. 3358-3364, 2008.
- GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Alicante, v. 22, n. 5/6, p. 545-567, 2008.
- GINDL, W.; KECKESB, J. All-cellulose nanocomposite. **Polymer**, Shenzhen, v. 46, n. 23, p. 10221-10225, 2005.
- GOETZ, L. et al. A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 75, n. 1, p. 85-89, Jan. 2009.
- GOUSSÉ, C. et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. **Polymer**, Shenzhen, v. 43, n. 9, p. 2645-2651, 2002.
- HABIBI, Y. et al. Langmuir-blodgett films of cellulose nanocrystals: preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, Uppsala, v. 316, n. 2, p. 388-397, 2007.
- HASSAN, M. L. et al. Polycaprolactone/modified bagasse whisker nanocomposites with improved moisture-barrier and biodegradability properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v. 125, n. 2, p. 10-19, 2012.
- HELBERT, W.; CAVAILLÉ, C. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with

- wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behaviour. **Polymer Composites**, Malden, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.
- **HUBBE**, M. A. et al. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 3, p. 929-980, ago. 2008.
 - **IFUKU**, S et al. Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 8, n. 6, p. 1973-1978, 2007.
 - **IWAMOTO**, S. et al. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. **Applied Physics A: materials science and processing**, Heidelberg, v. 81, n. 6, p. 1109-1112, 2005.
 - **IWATAKE**, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, Delaware, v. 68, n. 9, p. 2103-2106, July 2008.
 - **JEAN**, B. et al. Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM. **Langmuir**, Montreal, v. 24, n. 7 p. 3452-3458, 2008.
 - **JORDAN**, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites: a review. **Materials Science and Engineering A**, Irvine, v. 393, n. 1/2, p. 1-11, 2005.
 - **KAMEL**, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, Muegvetem, v. 1, n. 9, p. 546-575, 2007.
 - **KIM**, Y. et al. Transparent nanocomposites prepared by incorporating microbial nanofibrils into poly(L-lactic acid). **Current Applied Physics**, Jeonju, v. 9, n. 1, p. 69-71, 2009.
 - **KLOCK**, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: Fupref, 2005. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimica_da_madeira/quimicadamadeira.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2009.
 - **KVIEN**, I.; OKSMAN, K. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol. **Applied Physics A: materials science and processing**, Heidelberg, v. 87, n. 4, p. 641-643, 2007.
 - **LAGARON**, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materials Science and Technology**, Cambridge, v. 20, n. 1 p. 1-7, 2004.
 - **LANG**, J.; WYSER, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging-review. **Packaging Technology and Science**, Malden, v. 16, n. 4, p. 149-158, 2003.
 - **LIANG**, D.; HSIAO, B. ; CHU, B. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Salt Lake City, v. 59, n. 14, p. 1392-1412, 2007.
 - **LIMA**, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 25, n. 7, p. 771-787, Apr. 2004.
 - **LIN**, N. et al. Structure and mechanical properties of poly(lactic acid): a case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v. 113, n. 5, p. 3417-3425, May 2009.
 - **LIN**, N. et al. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 83, n. 4, p. 1834-1842, 2011.
 - **LJUNGBERG**, N. et al. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 6, n. 5, p. 2732-2739, 2005.
 - **LU**, J.; WANG, T.; DRZAL, L. T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Bristol, v. 39, n. 5, p. 738-746, 2008.
 - **LU**, Y. S.; WENG, L. H.; CAO, X. D. Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.
 - **LU**, Y. S.; WENG, L. H.; CAO, X. D. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 63, n. 2, p. 198-204, 2006.
 - **MATHEW**, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 3, n. 3, p. 609-617, 2002.
 - **MATSUMURA**, H.; SUGIYAMA J.; GLASSER W. G. Cellulosic nanocomposites: thermally deformable cellulose hexanoates from heterogeneous reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v. 78, n. 13, p. 2242-2253, 2000.

- application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 6, n. 2, p. 612-626, Jan. 2005.
- **SAMIR**, M. A. S. A. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene). **Polymer**, Shenzhen, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, May 2004.
 - **SANCHEZ-GARCIA**, M. D.; **GIMENEZ**, E.; **LAGARON**, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 71, n. 2, p. 235-244, 2008.
 - **SAVADEKAR**, N.; **MHASKE**, S. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. [Carbohydrate Polymers](#), Worcester, v. 89, n. 1, p. 146-151, 2012.
 - **SHIMAZAKI**, Y. et al. Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofibers/epoxy resin nanocomposites. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 8, n. 9, p. 2976-2978, 2007.
 - **SILVA**, D. J.; **D'ALMEIDA**, M. L. O. Nanocrístais de celulose. *O Papel*, São Paulo, v. 70, n. 7, p. 34-52, jul. 2009. Disponível em: <http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1251314726_b9eceef5ad2ceb413bf6540a9f1f3d64_529709110.pdf>. Acesso em: 11 set. 2009.
 - **SILVA**, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
 - **SIQUEIRA**, G. et al. Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by luffa cylindrica cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 9, n. 2, p. 711-717, 2013.
 - **SURYANEGARA**, L.; **NAKAGAITO**, A. N.; **YANO** H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, Delaware, v. 69, n. 7/8, p. 1187-1192, 2009.
 - **SUSLICK**, K. S. Sonochemistry. **Science**, Washington, v. 247, n. 4949, p. 1439-1445, 1990.
 - **SVAGAN**, A. J.; **HEDENQVIST**, M. S.; **BERGLUND**, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Delaware, v. 69, n. 3/4, p. 500-506, 2009.
 - **TEN**, E. et al. Effects of cellulose nanowhiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisiker composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Pennsylvania, v. 51, n. 7, p. 2941-2951, 2012.
 - **WAN**, Z. et al. Biomimetic synthesis of hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, Raleigh, v. 27, n. 4, p. 855-864, 2007.
 - **WANG**, B.; **SAIN**, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, Delaware, v. 67, n. 11/12, p. 2521-2527, 2007.
 - **WANG**, N.; **DING**, E.; **CHENG**, R. S. Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals. **Langmuir**, Montreal, v. 24, n. 1, p. 5-8, 2008.
 - **WANG**, S.; **CHENG**, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, part 1: process optimization. [Journal of Applied Polymer Science](#), Malden, v. 113, n. 2, p. 1270-1275, 2009.
 - **WU**, Q. et al. High strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Stockholm, v. 8, n. 12, p. 3688-3692, 2007.
 - **YAN**, Z. et al. Cellulose synthesized by acetobacter xylinum in the presence of multi-walled carbon nanotubes. [Carbohydrate Research](#), Norwich, v. 343, n. 1, p. 73-80, Jan. 2008.
 - **YANO**, S. et al. Preparation and mechanical properties of bacterial cellulose nanocomposites loaded with silica nanoparticles. **Cellulose**, Louisiana, v. 15, n. 1, p. 111-120, 2008.
 - **YU**, H. Y. et al. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 89, n. 3, p. 971-978, 2012.
 - **ZIMMERMANN**, T.; **PÖHLER**, E.; **GEIGER**, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.
 - **ZUKERMAN-SCHPECTOR**, J.; **HAIDUC**, I. Diorganotellurium(IV) dihalides and secondary bonding; revisiting the coordination polyhedra. **Phosphorus, Sulfur and Silicon**, Menasha, v. 171, n. 1, p. 73-112, 2001.

Recebido em 14 de maio de 2016.

Aceito em 30 de julho de 2016.